Die Oberflächenspannung des flüssigen Zinns unter Berücksichtigung von Gasadsorption

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität

Berlin

vorgelegt von

Harry Parthey

aus

Leipzig

1961

Die Oberflächenspannung des flüssigen Zinns unter Berücksichtigung von Gasadsorption

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität

Berlin

vorgelegt von

Harry Parthey

aus

Leipzig

264/61

1. Referent: Professor Dr. I.N. Stranski

2. Referent: Professor Dr. K. Plieth

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1961

Tag der Promotion: 28. Juli 1961

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im Max-Volmer-Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.rer.nat.h.c., Dr.rer.nat.h.c., Dr.phil. I.N. Stranski bin ich für seine Unterstützung und sein stets förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. P. Kozakevitch vom IRSID (Paris) habe ich für die Einweisung in das angewandte Auswertungsverfahren zu danken.

Herrn Professor Dr. O. Knacke und Herrn Dr. W. Gans danke ich für Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Mein Dank gebührt schließlich noch der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e.V., Düsseldorf, deren finanzielle Unterstützung die vorliegende Arbeit ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einleitung 4

B. Beschreibung der Apparatur 5

C. Versuchsvorbereitung und Versuchsdurchführung 7

D. Beschreibung des Auswerteverfahrens 8

E. Fehlerkritik des Verfahrens 11

F. Meßergebnisse und Diskussion 13

G. Theoretische Berechnung der Oberflächenspannung von Metallen und deren Temperaturabhängigkeit 22

H. Zusammenfassung 26

J Literaturverzeichnis 27

K Anhang 28

A. Einleitung

Über die Oberflächenspannung des flüssigen Zinns liegen zahlreiche Angaben vor, die von KOZAKEVITCH (1) zusammengestellt worden sind. Die dort referierten Werte schwanken zwischen 350 und 680 erg/cm^2; selbst bei den neuen Angaben, die seit 1949 mitgeteilt worden sind, schwanken die Werte noch zwischen 532 und 610 erg/cm^2. Schon mit Rücksicht auf diese starke Streuung schien eine neue Messung wünschenswert. Als wesentlicher Gesichtspunkt bei den neu aufgenommenen Messungen wurde der Einfluß der Gasadsorption auf die Oberflächenspannung berücksichtigt. Von den verschiedenen für die Messung am flüssigen Zinn geeigneten Methoden wurde hier die Methode des liegenden Tropfens ausgewählt. Bei dieser Methode ist es möglich, die zeitliche Veränderung der Oberflächenspannung, infolge Ausbildung von Adsorptionsschichten auf ursprünglich reiner Oberfläche, zu messen.
Adsorptionsschichten können nämlich das Verhalten von Kristallen wesentlich beeinflussen. So ist beobachtet worden, daß die Reibung zwischen zwei aufeinandergelegten Kristallen stark von Adsorptionsschichten abhängig ist (2). Ebenso liegt ein erheblicher Einfluß von adsorbierten Gasen beim Preßschweißen vor (3). Eine Adsorption hat zur Folge, daß die freie Oberflächenenergie erniedrigt wird, womit einschneidende Änderungen der Kristalltracht und des Kristallwachstums verbunden sein können (4). Die hier für Flüssigkeiten erhaltenen Ergebnisse gelten sicherlich qualitativ auch für kristalline Oberflächen.
Nachstehend wird über eine Messung der Oberflächenspannung von flüssigem Zinn im Vakuum und Wasserstoff berichtet, aus der hervorgeht, daß durch Chemisorption von Sauerstoff und Wasserstoff eine meßbar zu verfolgende Erniedrigung der Oberflächenspannung stattfindet, die eine Funktion des Verunreinigungsgrades der Oberfläche darstellt. Bemühungen die Oberflächenspannung von Metallen mit völlig sauberer Oberfläche zu messen, scheitern stets an der Schwierigkeit letzte Spuren von Gasen zu vermeiden. Die richtigen Werte für saubere Metalloberflächen müßten immer noch höher liegen, als

bisher gemessen wurde. Über den Umweg, der Messung der Erniedrigung der Oberflächenspannung durch eine kontrollierte Adsorption von Gasen an der Oberfläche, läßt sich jedoch der Wert für die reine Oberfläche extrapolieren. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Weg erstmals erfolgreich beschritten.

B. Beschreibung der Apparatur.

Die verwendete Apparatur (Abb.1) bestand aus einem heizbaren, waagerechten Glasrohr, an das zwei weitere, senkrechte Rohre angeschmolzen waren. Im Mittelpunkt der Apparatur lag während der Messungen der Metalltropfen auf einem Plättchen aus ZrO_2, das seinerseits in einer Aluminiumschale lag, die von einem Glasstab gehalten wurde. Der Glasstab ragte aus dem Vakuumteil der Apparatur hinaus. Die Abdichtung wurde durch Simmerringe vorgenommen, die dem Stab eine gewisse Beweglichkeit erlauben, so daß mit zwei Justierhebeln J eine gewünschte genaue Einstellung der Trägerplatte aus ZrO_2 möglich war. Es kommt nämlich darauf an, daß die Unterlage des Tropfens streng waagerecht liegt. Zum Einbringen des Metalls war im oberen Rohr der Apparatur eine Art Wanne eingeblasen, in der das Zinn unter Vakuum oder Wasserstoff geschmolzen wurde. Wie bei einer Gießpfanne, war während des Umschmelzens des Metalls der Boden des Schmelzraumes mit einem senkrecht beweglichen Stopfen verschlossen. Dieser Glasstopfen konnte bis in die Kapillare des weiter unten angeordneten Gießtrichters eingeführt werden. Die vakuumdichte Bewegung des Tropfens wurde wieder durch Verwendung von zwei Simmerringen am unteren Metallkopf der Apparatur erreicht. Die Abbildung des Tropfens auf dem Film einer Kleinbildkamera mit Teleobjektiv geschah durch Fotografie mit Fotoblitz.
Zur Einstellung einer gewünschten Gasathmosphäre war ein besonderer Gaseinlaßhahn vorgesehen. Der Druck in der Apparatur wurde mit einem Mc-Leod-Manometer und die Temperatur mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen.

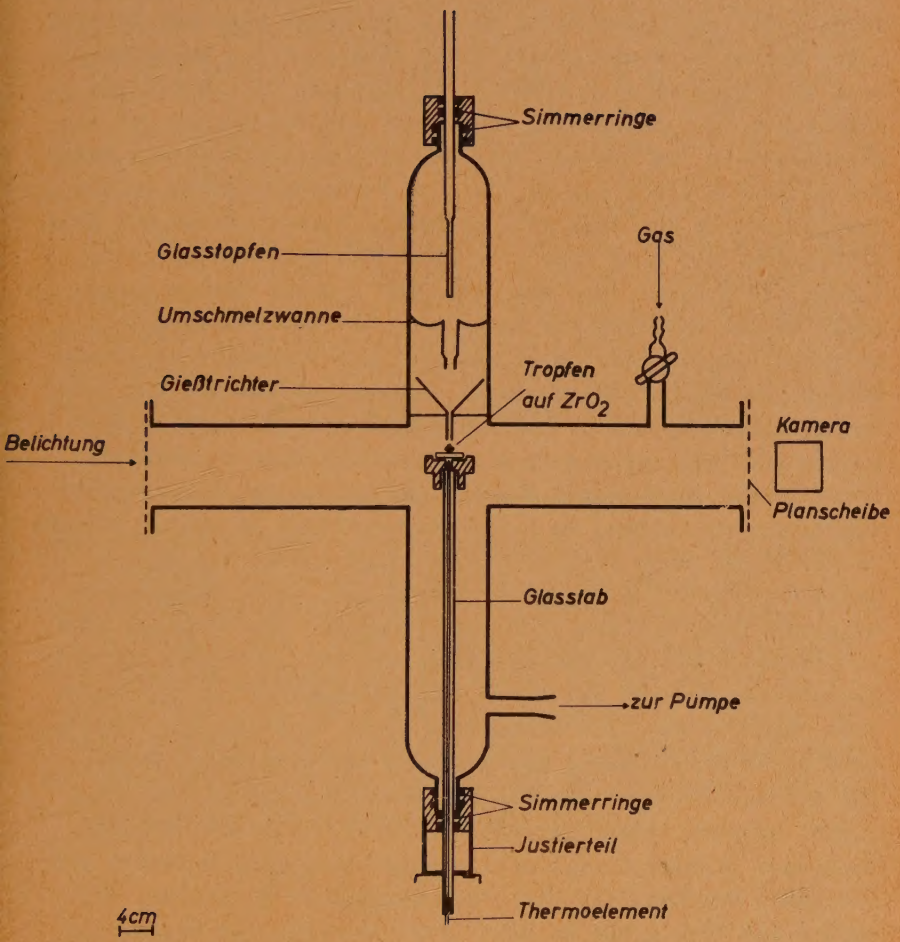

Abb.1: Apparatur zur Messung der Oberflächenspannung aus der Form eines liegenden, frisch erzeugten Zinntropfens.

C. Versuchsvorbereitung und Versuchsdurchführung.

Das für die Versuche vorgesehene p.a. Zinn der Fa. Riedel-de-Haen, wurde vor Einbringung in die Apparatur zunächst dreimal unter Vakuum in einer zusätzlichen Apparatur (5) umgeschmolzen, weil hierbei nach früheren Erfahrungen eine merkliche Abscheidung von Oxydhäuten und ferner die Entbindung von eingeschlossenem Gas stattfindet. Das so gereinigte Metall wurde als kompaktes Stück von rd. 15 g im Wasserstoffstrom in die Umschmelzwanne der Apparatur gebracht, nachdem diese mit Heizwicklungen, die über alle vier Teile des Glaskreuzes gestülpt wurden, 12 Stunden lang bei etwa 300° C unter Vakuum ausgeheizt worden war. Auf die Ausheizung ist bei diesen Untersuchungen großer Wert zu legen, weil die Glaswände merkliche Mengen Gas während der Versuche desorbieren können. Zur Vorbereitung der Apparatur gehörte auch ein mehrstündiges Ausspülen nach der Ausheizung mit sauerstoffreiem Wasserstoff. Anschließend wurde unter Wasserstoff bis an den Schmelzpunkt des Zinns aufgeheizt, um Oxydation des Zinns in dieser Periode zu vermeiden. Nach diesen Vorbereitungen wurde das Zinn bei geschlossenen Bodenstopfen im Vakuum oder unter Wasserstoff eingeschmolzen und danach durch Hochziehen des Stopfens eine kleine Menge von rd. 400 mg zum Austropfen gebracht, die den gewünschten Tropfen von rd. 0,5 cm Durchmesser auf der ZrO_2-Unterlage bildete. Die Ausbildung eines regelmäßigen Tropfens kann durch verschiedene Nebeneffekte beeinträchtigt werden. Für die Ausbildung eines für die Messungen geeigneten, möglichst symmetrischen Tropfens müssen verschiedene störende Einflüsse berücksichtigt bzw. vermieden werden. Zunächst ist, wie schon erwähnt, die Unterlage waagerecht zu halten. Weiterhin ist eine große Reinheit der Unterlage zur Vermeidung unkontrollierter Adsorption oder Hemmung bei der Ausbildung der Randwinkel erforderlich, wie auch eine geeignete Tropfengröße um den Extremfall zu großer Abplattung oder zu geringer Abplattung bei sehr geringer Größe zu vermeiden. Auf eine Drehung des Tropfens zur Nachprüfung seiner völligen Symmetrie konnte bzw. mußte verzichtet werden. In Vorversuchen war zunächst sichergestellt worden, daß bei einer Drehung des Tropfens keine Unsymmetrie zu beobachten war, die Bedingungen für die Tropfenbildung also befriedigend waren. Während der

Messungen selbst, war eine Drehung nicht möglich, weil die Oberflächenspannung des Tropfens infolge einer zeitlich zunehmenden Adsorption laufend absank, der Tropfen sich also abplattete. Durch Drehung des Tropfens wäre dieser verhältnismäßig schnelle Vorgang mechanisch stark gestört worden. Nach Abschluß einer Messung, die etwa 10 Min. dauerte, wurde, durch Bewegung des Glasstabes der Halterung, der Tropfen von der Unterlage abgekippt und ein neuer Tropfen wie beschrieben erzeugt. Die Justierung der ZrO_2-Platte erfolgte nach Augenschein, schon eine geringe Verkantung machte sich durch Abrollen des Tropfens bemerkbar, zumindest nachträglich durch Unsymmetrie des Tropfens auf der fotografischen Vergrößerung. Der Randwinkel zwischen Zinn und ZrO_2 betrug 140°, was eine schlechte Benetzung der Unterlage kennzeichnet. Bei zu großen Tropfen wurde eine Randwinkelhysterese beobachtet.

D. Beschreibung des Auswerteverfahrens.

Das angewandte Verfahren zur Auswertung geht ursprünglich auf BASHFORTH und ADAMS (6) zurück, wurde jedoch von KOZAKEVITCH und Mitarbeitern (7) unter Berücksichtigung des Verfahrens von DORSEY (8) ganz erheblich weiterverbessert. Der Grundgedanke besteht darin, daß die Form eines Tropfens, der sich auf einer nicht benetzbaren Unterlage befindet, durch das Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft bestimmt ist. Für die Meridiankurve läßt sich aus der allgemeinen Laplaceschen Gleichung

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = C \qquad (1)$$

worin σ die Oberflächenspannung bedeutet und R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien, im rotationssymmetrischen Fall die Differentialgleichung aufstellen:

$$-\frac{\sigma}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{r \cdot dz/dr}{\left[1 + (dz/dr)^2\right]^{1/2}} \right) + d.g.z + \text{const.} = 0 \qquad (2)$$

die sich jedoch nicht allgemein lösen läßt. Darin bedeuten d die Dichte, g die Erdbeschleunigung und σ die Oberflächenspannung, während die Bedeutung von r und z aus Abb.2 hervorgeht. Durch Näherungsverfahren wurde von BASHFORTH und ADAMS für die Oberflächenspannung folgende Beziehung gewonnen:

$$\sigma = \frac{g \cdot d \cdot b^2}{\beta} \qquad (3)$$

worin σ, g und d die vorgenannte Bedeutung haben und b der Krümmungsradius an der höchsten Stelle des Tropfens ist und β ein dimensionsloser Parameter.

Zur Auswertung wurde das Bild des Tropfens vom Kleinbildfilm (24 x 36 mm) auf eine fotografische Platte unter gleichzeitiger Vergrößerung um das 20 fache umkopiert. Der Vergrößerungsmaßstab ergab sich aus einer Eichung mit einer Stahlkugel bekannten Durchmessers.

Die Festlegung des Parameters β erfordert die Kenntnis des Verhältnisses h/R, wobei h = OM (s.Abb.2) der Abstand zwischen dem Scheitelpunkt des Tropfens und dem Schnittpunkt einer vorgegebenen Tangente (45°, 60°, 120° und 135°) mit der Symmetrieachse OE und R der Äquatorialradius ist. R und h wurden auf der Tropfenvergrößerung mit einem Koinzidenzmesser nach Hoffrogge mit einer Meßgenauigkeit von $\pm$ 2.10^{-3} cm bestimmt. Zur Festlegung des Scheitelabstandes h wurde das Tropfenbild in ein Winkelnetz der genannten Tangentenwinkel auf einer Glasplatte eingepaßt.

Aus den Tabellen von KOZAKEVITCH wurden mit Kenntnis von h/R für die Winkel 60°, 90°, 120° und 135° die Werte für β entnommen (s. Anhang Tab.A), entsprechend der zu den einzelnen Tangentenwinkeln gehörigen Genauigkeit mit Gewichten versehen und gemittelt. Aus β konnte mit Hilfe des als Funktion von β tabellierten Parameters p = f(β) und der Beziehung

$$b = \frac{R}{p \cdot V} \qquad (4)$$

bei bekannter Vergrößerung V, der Krümmungsradius b an der höchsten Stelle des Tropfens errechnet werden. Somit sind schließlich alle Werte bekannt, um mittels der obengenannten

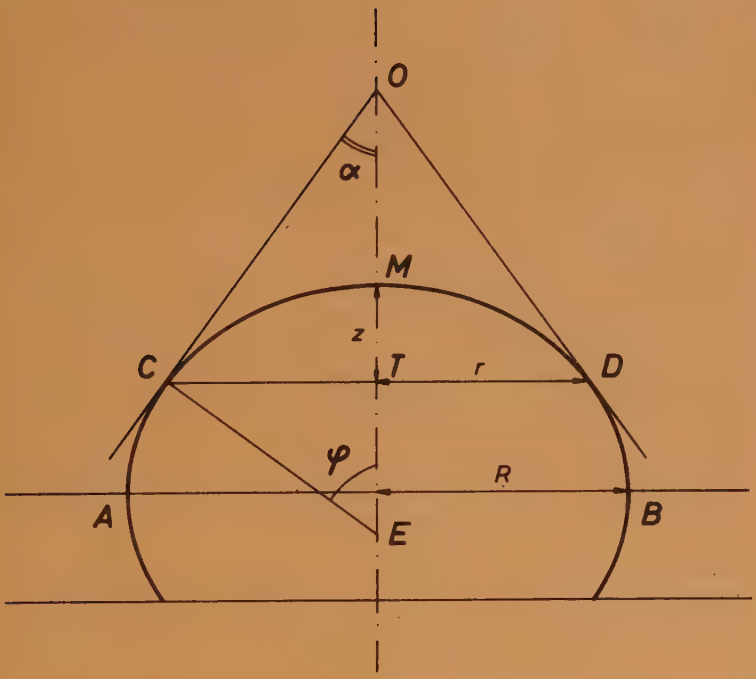

Abb.2: Die geometrischen Verhältnisse an einem liegenden Tropfen, der symmetrisch unter einem Tangentenwinkel angeordnet ist.

Beziehung (3) die Oberflächenspannung zu errechnen. Für die Dichte des Zinns wurden Werte von URBAIN und LUCAS (9) verwendet ($\rho_{290^{\circ}C}$ = 6,944 g/cm^3). Zur Kontrolle wurde durch graphische Integration der Meridianebene die Dichte bestimmt. Die auf diesem Wege erhaltenen Werte stimmten auch mit den von ARPI (10) und BIRCUMSHAW (11) angegebenen sehr gut überein.

E. Fehlerkritik des Verfahrens.

Zu einer Abschätzung des Fehlers von β wurde von der im Intervall $0{,}5 < \beta < 0{,}8$ fast linearen Abhangigkeit von β von den Meßgrößen h und R

$$\beta = a.\frac{h}{R} + b \qquad (5)$$

mit den Werten der Konstanten a und b bei den einzelnen Tangentenwinkeln (Tab.I)

Tabelle I

φ	a	b
45°	30,211	- 12,668
60°	18,115	- 18,302
120°	- 5,803	+ 16,041
135°	- 4,785	+ 11,126

Gebrauch gemacht und für eine Meßgenauigkeit in R und h von jeweils $\pm$ 0,02 mm folgende relative Fehler $d\beta/\beta$ erhalten:

Tabelle II

φ	$\pm \frac{d\beta}{\beta}$
Grad	%
45	3
60	2,7
120	2,5
135	1,1

Da sich p wiederum als lineare Beziehung in β wiedergeben läßt (s. Anhang Tab.B):

$$p = c.\beta + d \qquad (6)$$

wurde der Fehler in p mit in den von β einbezogen. Folglich ergibt sich aus

$$\sigma = \frac{r^2}{V^2 \cdot p^2 \cdot \beta} \qquad (7)$$

für den relativen Fehler:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{2dR}{R} + \frac{2dV}{V} + \frac{2dp}{p} + \frac{d\beta}{\beta} \qquad (8)$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{2dR}{R} + \frac{2dV}{V} + \frac{dR}{R}\,\frac{(3c\beta + d)(\beta + a - b)}{(c\beta + d) \cdot \beta} \qquad (9)$$

Damit erhält man einen abgeschätzten mittleren Fehler der Einzelmessung von:

Tabelle III

φ Grad	$\pm \frac{d\sigma}{\sigma}$ %
45	3
60	2,5
120	1,5
135	1,0

Für die Bestimmung des Gesamtfehlers aus den weiter unten angeführten jeweils 38 Messungen im Vakuum und 12 Messungen unter Wasserstoff wurde auf den gemittelten Wert von β für die einzelnen Zeiten nach der Tropfenerzeugung bezogen und der Fehler in β als statistische Schwankung behandelt. Der Fehler in p wurde auf die oben angeführte Weise auf denjenigen in β bezogen.

F. Meßergebnisse und Diskussion.

In Tab.IV und Abb.3 sind die Meßergebnisse für die Oberflächenspannung des Zinns in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen und zwar einmal bei Messungen im Vakuum $< 10^{-4}$ Torr und 290°C und zum anderen in Wasserstoff bei 1 Athmosphäre und 290°C.

Tabelle IV

a) im Vakuum: (σ_G = 520 erg/cm^2)

Zeit (sec)	σ_t (erg/cm^2)	$\pm \frac{d\sigma_t}{\sigma}$ %
4	589	2,5
20	534	2,5
40	529	2,5
60	523	2,0
90	523	2,0
120	518	2,0
240	522	2,0
360	519	2,0
540	520	2,0

b) unter Wasserstoff: (σ_G = 524 erg/cm^2)

Zeit (sec)	σ_t (erg/cm^2)	$\pm \frac{d\sigma_t}{\sigma}$ %
4	558	2,5
20	534	3,0
60	530	2,0
120	533	2,0
240	527	2,0
360	521	2,0
540	525	2,0

Die eingetragenen Meßpunkte sind Mittelwerte aus 38 Meßwerten im Vakuum und 12 unter Wasserstoff, erhalten von je vier Tropfen annähernd gleichen Durchmessers. Die insgesamt beobach-

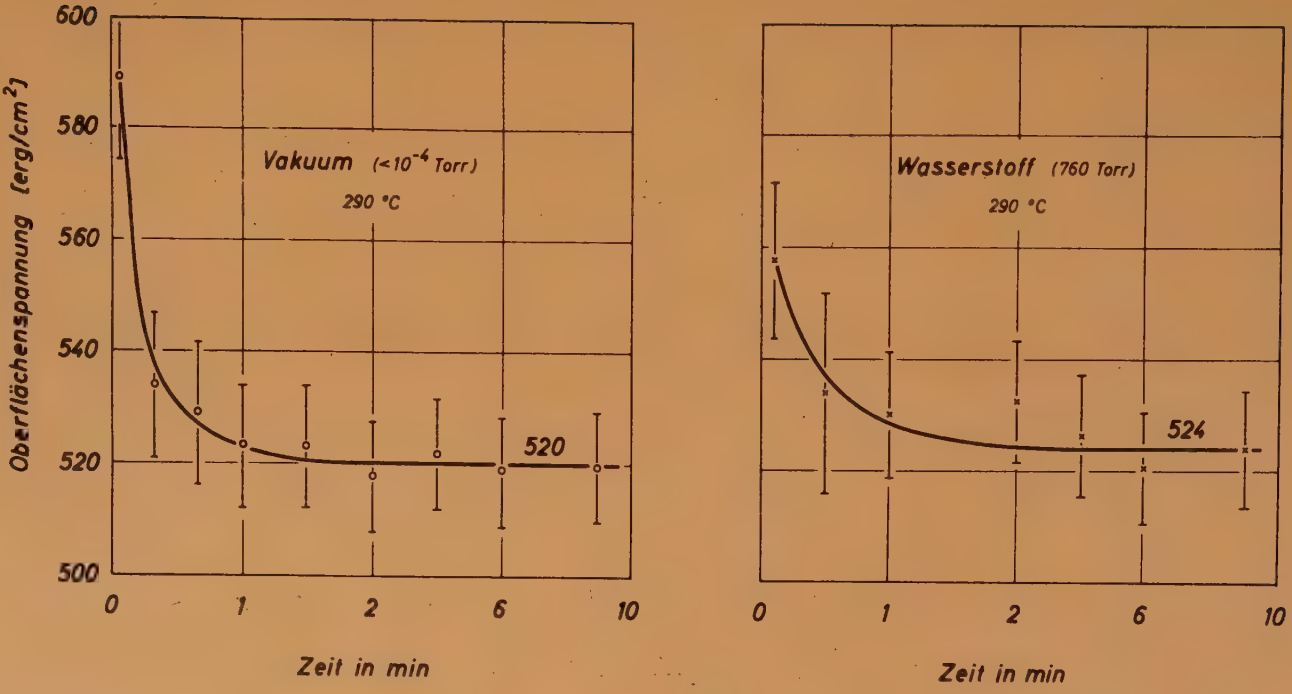

Abb. 3: Oberflächenspannung vom Zinn in Abhängigkeit von der Zeit.

teten Tropfen waren über 300; die schließlich hier angeführten Werte wurden von Tropfen erhalten, nachdem das Verfahren zur Erzeugung und Ausmessung genügend weit entwickelt worden war und über die Ursache von Unregelmäßigkeiten während der Experimente und der Ausmessung weitgehend Klarheit bestand. Die meisten Messungen mußten verworfen werden, weil offensichtliche Störungen durch Randwinkelhysterese und Unsymmetrie vorlagen.

Bei der Erörterung der Meßergebnisse handelt es sich einmal darum, die Oberflächenspannung bei Beginn des Versuches durch Extrapolation der Meßkurven zu ermitteln und sodann die zeitliche Abnahme der Oberflächenspannung nach Größe und Geschwindigkeit zu interpretieren. Zur Extrapolation der Oberflächenspannung auf die Zeit t = 0 wurde davon Verwendung gemacht, daß sich die Zeitabhängigkeit durch die Beziehung

$$\sigma_t - \sigma_G = A \cdot e^{-k.t} \qquad (10)$$

näherungsweise beschreiben läßt. Bei halblogarithmischer Auftragung (Abb.4) findet man die Konstante A und ziemlich gut

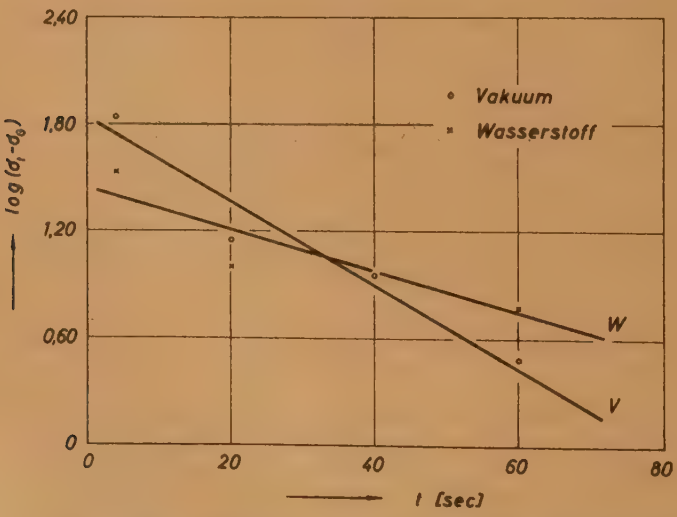

Abb.4 Halblogarithmische Auftragung der Oberflächenspannung über der Zeit

ist der Endwert σ_G aus den Messungen zu entnehmen und folglich der Anfangswert der Oberflächenspannung nach σ_G + A zu bestimmen. Dabei ergaben sich die Werte für 290°C zu 581 erg/cm^2 im Vakuum bzw. 551 erg/cm^2 aus den unter Wasserstoff erhaltenen Kurven. Allerdings ist diese Extrapolation noch recht ungenau wegen des steilen Abfalls der Kurven zu Versuchsbeginn und des z.Zt. noch vorliegenden mittleren Fehlers von rd. 2% für die Messungen.

Die in den beiden Kurven dargestellten Werte können mit früheren Messungen verglichen werden. Der Endwert unter Wasserstoff stimmt mit früheren Angaben von 531 erg/cm^2 (12) bzw. 526 erg/cm^2 (13) bei rd. 250°C überein, die nach der Methode des maximalen Blasendrucks mit Wasserstoff, also unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen gewonnen wurden.

Der Anfangswert unter Wasserstoff dürfte mit dem Wert 563 ± 6 erg/cm^2 vergleichbar sein, den MELFORD und HOAR (14) nach einer Kapillarmethode bei 290°C unter Wasserstoff von anscheinend 10^{-2} - 10^{-3} Torr gemessen haben. Die experimentellen Bedingungen dürften hier insofern vergleichbar sein, als in dem vorliegenden Falle der frisch erzeugte Tropfen seine stationäre Adsorptionsschicht erst ausbildet, die anfängliche Adsorption also einem Gleichgewicht bei geringem Druck entspricht.

Der wahre Wert der Oberflächenspannung des Zinns scheint nach den Messungen unter Vakuum bei 600 erg/cm^2 zu liegen. Von SMIRNOWA und ORMONT (15) ist nach der Methode des hängenden Tropfens unter Vakuum der Wert 610 erg/cm^2 gemessen worden, also unter experimentellen Bedingungen, die in dieser Arbeit mit den Anfangsmessungen unter Vakuum vergleichbar sind. Nach den Kurven in Abb.3 wäre eine Extrapolation des Anfangswertes auf rd. 610 erg/cm^2 durchaus möglich. Danach scheint der wahre Wert der Oberflächenspannung von reinem Zinn bei 290°C 600 ± 15 erg/cm^2 zu sein.

Nach den vorliegenden Beobachtungen bewirkt die Adsorption bei Messung unter Wasserstoffathmosphäre eine Herabsetzung der Oberflächenspannung um 75 erg/cm^2, vermutlich durch Adsorption von Wasserstoff oder Sauerstoff oder anderen molekularen Gebilden. Unter der Annahme, daß die hier mitgeteilten Werte für die Oberflächenspannung an einer frisch hergestellten Ober-

fläche und die Erniedrigung dieses Wertes durch Gasadsorption zutreffend sind [+], kann die Belegungsdichte der Oberflächen in roher Näherung abgeschätzt werden. Hierzu sei die Szyskowskische Gleichung in der vereinfachten Form (4):

$$\Delta\sigma = - k \cdot T \cdot c_o \cdot \ln (1 - \frac{c}{c_o}) \qquad (11)$$

verwendet, worin k die Boltzmann Konstante bedeuten, T die absolute Temperatur, c_o die für die Adsorption zur Verfügung stehenden Oberflächenplätze je cm^2 und c die belegten Plätze je cm^2. Mit den experimentellen Werten 80 erg/cm^2 (Vakuum) und 75 erg/cm^2 (Wasserstoff) wird ein Belegungsgrad von 65 % und 63 % abgeschätzt. Also eine beträchtliche, monomolekulare Adsorptionsschicht, die bereits das Auftreten von van der Waalschen Kräften zwischen den Molekeln vermuten läßt. Ähnliche Belegungsdichten an flüssigen Metallen sind bei der Adsorption von Schwefel an flüssigem Kupfer berechnet worden, hierbei sogar Doppelschichten (16). Die hier am flüssigen Zinn beobachtete starke Erniedrigung der Oberflächenspannung wird vermutlich auch am festen Zinn auftreten, dort noch differenziert nach der Orientierung der einzelnen Kristallflächen.
Bezüglich der Art der adsorbierten Molekeln besteht keine völlige Klarheit. Es ist naheliegend für die Adsorption im Vakuum an chemisorbierten Sauerstoff zu denken. Zumal sich aus der Lage des Dissoziationsgleichgewichtes (s. Abb. 5) ergibt, daß zur Vermeidung der Oxydation des Zinns ein Sauerstoffpartialdruck von weniger als 10^{-49} Torr bei der betreffenden Temperatur nötig wäre. Die Oxydation des Zinns im Vakuum zeigte sich weiterhin optisch, da die ursprünglich spiegelnde, metallische Oberfläche nach wenigen Minuten nur noch einen

---

[+] Eine sehr empfindliche Untersuchungsmethode für die Kinetik der Chemisorption haben SUHRMANN (17) und Mitarbeiter entwickelt, indem die Beeinflußung der Elektronenemission von Metalloberflächen durch Chemisorption herangezogen wird.

matten Glanz aufwies; im Gegensatz zu den unter Wasserstoff erzeugten Oberflächen.

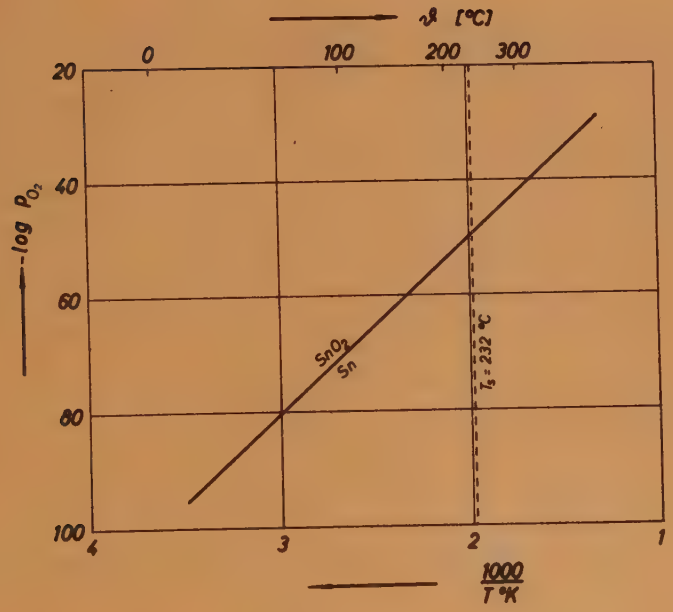

Abb.5: Dissoziationsgleichgewicht SnO_2/Sn

Bei Adsorption in Wasserstoffathmosphäre kommt außer dem Wasserstoff auch Adsorption von Sauerstoff oder Hydroxylgruppen in Betracht. Immerhin beträgt der Sauerstoffpartialdruck im Wasserstoff, nach Reinigung mit einem Deoxogasreiniger, rd. 10^{-6} Torr. Aus dem Diagramm des Reduktionsgleichgewichtes:

$$SnO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons Sn + 2H_2O \quad \text{(s. Abb.6)} \qquad (12)$$

ergibt sich allerdings, daß bei den herrschenden Versuchsbedingungen, Wasserstoffdruck = 760 Torr und T = 563°K, das Oxyd reduziert, mindestens keinesfalls gebildet werden könnte, falls der Wasserdampfgehalt im Wasserstoff weniger als rd. 1% beträgt. Diese Bedingung wurde durch Trocknen des Wasserstoffs erfüllt.

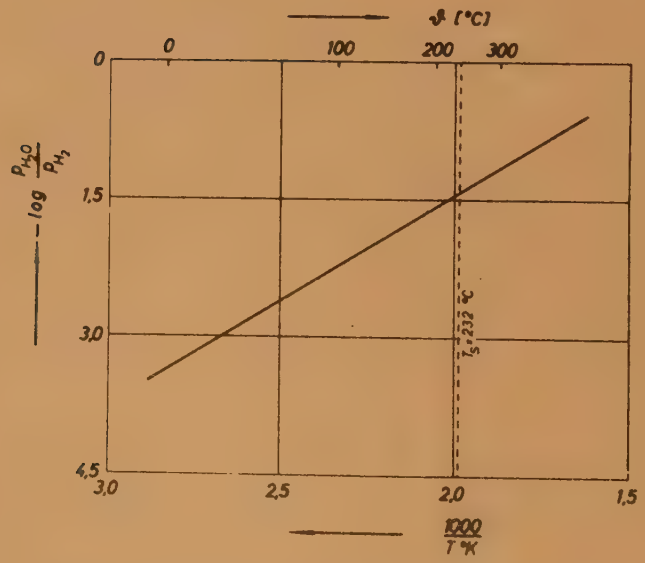

Abb.6: Reduktionsgleichgewicht SnO_2/H_2

Die Adsorptionswärme des vermutlich chemisorbierten Sauerstoff und Wasserstoff läßt sich ebenfalls grob abschätzen, indem eine vereinfachte Form der Langmuirschen Adsorptionsisotherme

verwendet wird:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{n}{c_o \frac{\nu \cdot e^{-Q/k.T}}{(k.T/2\pi m)^{1/2}} + n} \qquad (13)$$

darin bedeuten n die Konzentration des Adsorbenden (Molekeln/cm^3), m die Masse einer adsorbierten Molekel und ν die Schwingungsfrequenz ($\sim 10^{13}$). c_o, c, k und T haben die oben erwähnte Bedeutung. Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die Adsorptionswärme Q für Sauerstoff zu 25 kcal. und die von Wasserstoff zu 10 kcal. abschätzen.

Die Frage der Adsorptionsgeschwindigkeit kann näherungsweise unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden, daß die Adsorption nach einer Reaktion 1.Ordnung abläuft. Für die Reaktion z.Bsp.:

$$O_2 \rightleftharpoons 2O_{ads.} \qquad (14)$$

ergibt sich die effektive Adsorptionsgeschwindigkeit zu:

$$I\ (\text{Molekeln/cm}^2 \cdot \text{sec}) = \left(\frac{k.T}{2\pi m}\right)^{1/2} \cdot n_{O_2} \cdot e^{-\varepsilon_{ads.}/k.T}\ (c_o - c) - c \cdot \nu \cdot e^{-\varepsilon_{des.}/k.T} \qquad (15)$$

Hierbei ist in einfachster Weise die Desorption von molekularem Sauerstoff bzw. Wasserstoff als langsamer Schritt der Auflösung der aktivierten Adsorption angenommen. ε ist die Aktivierungsenergie der Adsorption bzw. der Desorption und ν wiederum die Schwingungsfrequenz. Allgemein geschrieben lautet Gleichung (15):

$$\frac{dc}{dt} = k_1\ (c_o - c) - k_2 \cdot c \qquad (16)$$

worin k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption

bzw. Desorption bedeuten. Aus der Gleichgewichtsbedingung $\frac{dc}{dt} = 0$ folgt:

$$\frac{c_s}{c_o} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \qquad (17)$$

worin c_s die Sättigungskonzentration der Adsorptionsschicht bei den gegebenen Bedingungen ist. Integration von Gleichung (16) führt zu:

$$\frac{c - c_s}{c_a - c_s} = \exp.\ ((-(k_1 + k_2) \cdot t)) \qquad (18)$$

Mit der Nä herung für kleine Belegungsdichten

$$\Delta\sigma \cong k \cdot T \cdot c \qquad (19)$$

folgt die Beziehung:

$$\ln (\sigma_t - \sigma_G) = -(k_1 + k_2) \cdot t + \text{const.} \qquad (20)$$

die auch näherungsweise erfüllt ist (s. Abb.4). Die Aktivierungsenergie der Chemisorption dürfte von der Größenordnung der Adsorptionswärme sein, dadurch ergibt sich eine Stoßausbeute von etwa 10^{-12} bzw. 10^{-3} für Sauerstoff und Wasserstoff. die hier gegebene theoretische Erörterung der Größe und Geschwindigkeit der Adsorption ist recht summarisch, weil detaillierte Meßergebnisse für die Adsorptionsisotherme z.Zt. fehlen. Das Ergebnis, daß die Metalloberflächen bei der verhältnismäßig tiefen Temperatur mit einer erheblichen monomolekularen Adsorptionsschicht belegt sind, wird man auch auf andere Metalle im flüssigen oder festen Zustand verallgemeinern dürfen. Diese Adsorptionsschichten werden wegen der großen Dielektrizitätskonstanten der Metalle weitgehend chemisorbiert sein und können sich auf verschiedene Eigenschaften der Metalloberflächen erheblich auswirken. Besondere Konsequenzen dieser Adsorptionserscheinungen ergeben sich für die Keimbildung neuer Kristalle besonders in Schmelzen und das Dentritenwachstum (18).

G. Theoretische Berechnung der Oberflächenspannung von Metallen und deren Temperaturabhängigkeit.

1. Berechnung des Temperaturkoeffizienten.

Die in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren zur Berechnung von $d\sigma/dT$ liefern im Gegensatz zu den Berechnungen von σ befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Der Grundgedanke derartiger Überlegungen besteht in der Berücksichtigung von Wechselwirkungen nächster Nachbarn untereinander, einer Betrachtungsweise, die von KOSSEL (19) und STRANSKI (20) eingeführt wurde. Betrachtet man nach SKAPSKI (21) eine kondensierte Oberfläche von N ($6{,}02 \cdot 10^{23}$) Molekeln, die eine Oberfläche A bedecken, so ist die sog. "molare Oberflächenspannung":

$$\sigma_M = \Delta U - T\Delta S = \Delta F \qquad (21)$$

$$\sigma_M = \Delta U - T(d\sigma_M/dT) \qquad (22)$$

wobei weiter gilt:

$$\sigma_M = \sigma \cdot A \qquad (23)$$

und

$$A = f \cdot N^{1/3} \cdot (M/d)^{2/3} \qquad (24)$$

Dabei bedeuten σ die spezifische Oberflächenspannung, f der Packungskoeffizient, M das Atomgewicht und d die Dichte des Metalls.

Nimmt man für ΔU Temperaturunabhängigkeit an, was praktisch über einen relativ großen Bereich hinweg der Fall ist, so wird der Einfluß der Temperatur auf σ_M lediglich durch ΔS in Gleichung (21) eingeführt. ΔS selbst, drückt den Unterschied zwischen den oscillierenden Atomen an der Oberfläche und denen im Innern aus. MADELUNG (22) zeigte auf, daß die Schwingungsamplitude eines Oberflächenatoms größer und seine Frequenz kleiner ist, als die eines Atomes im Innern. Diese Tatsache folgt aus der geringeren Anzahl von nächsten Nachbarn eines Atomes in der Oberfläche.

SKAPSKI erhält so:

$$\Delta S_{osc.} = 3\,N\,k\,\ln\frac{kT}{h\nu_A} - 3\,N\,k\,\ln\frac{kT}{h\nu_i} \qquad (25)$$

$$= 3\,R\,\ln\frac{\nu_i}{\nu_A} = 3\,R\,\ln\left(\frac{Z_i}{Z_A}\right)^{1/2}$$

wobei R die Gaskonstante bedeutet, Z_i die Zahl der nächsten Nachbarn im Innern, Z_A die Zahl der nächsten Nachbarn an der Oberfläche und ν die Schwingungsfrequenz. Es folgt weiter:

$$d\sigma/dT = -\frac{\Delta S_{osc.}}{A} = -3\,R\,\ln\left(\frac{Z_i}{Z_A}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{A} \qquad (26)$$

Eine ähnliche Formel, ebenfalls durch Berücksichtigung der Schwingungsunterschiede von Atomen im Innern und an der Oberfläche erhielt ZADUMKIN (23):

$$d\sigma/dT = -3\,k\,(\ln 2)\,\frac{\Delta f}{f_{kv}} \cdot n_s \qquad (27)$$

Hierbei bedeuten k die Boltzmann Konstante, Δf die Zahl der fehlenden Nachbarn an der Oberfläche, f_{kv} die Koordinationszahl im Innern und n_s die Zahl der Teilchen pro cm^2 Metalloberfläche.
Beide Gleichungen (26 und 27) ergaben nicht nur für viele Metalle, wie Au, Ag und Pb, sondern auch für Sn gute Übereinstimmung mit dem sicherlich zuverlässigen Wert für Sn von MELFORD und HOAR (14):

$d\sigma/dT = -0{,}065$ (exp.)
$d\sigma/dT = -0{,}06$ (n. Gleichung 26)
$d\sigma/dT = -0{,}07$ (n. Gleichung 27)

2. Berechnung der Oberflächenspannung von Metallen.

Die Ermittlung von σ_M erfordert weiterhin nach Gleichung (22) die Kenntnis von ΔU. ΔU kann jedoch aufgefaßt werden als die Differenz zwischen der potentiellen Energie der Molekeln im Innern zu der an der Oberfläche und steht somit in Beziehung zur Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt. SKAPSKI erhielt durch Betrachtung der Wechselwirkungsenergie nächster Nachbarn:

$$\Delta U = \frac{Z_i - Z_A}{Z_i} \cdot L_o \qquad (28)$$

Für die meisten flüssigen Metalle ist $Z_i = 12$ und $Z_A = 9$, so daß folgt:

$$\Delta U = 1/4\ L_o \qquad (29)$$

und weiterhin:

$$\sigma_M - T(d\sigma_M/dT) = \frac{Z_i - Z_A}{Z_i} \cdot L_o \qquad (30)$$

Die Berechnung für Zinn ergab nach dieser Beziehung mit $L_o = 69$ kcal. und $T = 290^oC$ einen wesentlich höheren Wert als experimentell gefunden wurde: 1 145 erg/cm^2. Dagegen erhielt ZADUMKIN (24) für einige Metalle durchaus befriedigende Werte. ZADUMKIN stellte ein Polaritätsmodell für Metalle auf, dergestalt, daß das Metall aus einem Gitter von positiven Ionen in einem Elektronengitter bestand. Das Ionisationspotential wurde in Beziehung gesetzt zur Sublimationswärme, wobei schließlich folgte:

$$\sigma = - n_s \frac{\Delta f}{f_{kv}} \ (3\ kT \cdot \ln 2 - L_o) \qquad (31)$$

dabei haben n_s, Δf, f_{kv} und k die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (27). L_o ist wiederum die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt.

Die durchgeführte Berechnung ergab für das Zinn wieder einen wesentlich höheren Wert als bisher experimentell gefunden wurde: 1 140 erg/cm^2 +).

Obwohl beide Formeln, insbesondere Gleichung (31), für eine erhebliche Anzahl von Metallen nur Abweichungen von rd. 10 % von den experimentellen Daten zeigten, die häufig nicht genügend sicher bekannt sind, treten beim Zinn beträchtliche Abweichungen auf. Ein möglicher Grund für die Unstimmigkeiten könnte in der relativ hohen Verdampfungswärme des Zinns zu suchen sein und in der Unzulänglichkeit der aufgestellten Modelle.

+) In einer neueren Arbeit errechnet ZADUMKIN (25) für Zinn bei T = 230°C eine Oberflächenenergie von 524 erg/cm^2. Allerdings mit einer Teilchenanzahl von 5,45 . 10^{14} Zinnatomen/cm^2, die im Gegensatz steht zu dem ansonsten in der Literatur (26) angegebenen Wert.

H. Zusammenfassung.

Die Adsorption von Gasen wurde an der Oberfläche von frisch erzeugten Zinntropfen durch Messung der zeitlichen Abnahme der Oberflächenspannung im Vakuum und unter Wasserstoff verfolgt. Die Ermittlung der Oberflächenspannung geschah mittels der Methode des liegenden Tropfens.
Es zeigte sich, daß die Oberflächenspannung als Funktion der Zeit durch den Ausdruck:

$$\sigma_t - \sigma_G = A \cdot e^{-k \cdot t}$$

dargestellt werden kann. Durch Extrapolation auf den Zeitpunkt $t = 0$ konnte der Wert für die saubere Oberfläche ermittelt werden, der für Messungen nicht zugänglich ist, da stets adsorbierte Gase vorhanden sind.
Als Ursache für die Erniedrigung der Oberflächenspannung wird Adsorption von Sauerstoff (im Vakuum) bzw. Wasserstoff angenommen.
Aus der Erniedrigung der Oberflächenspannung, die anfangs einen wesentlich höheren Wert hat als nach Erreichen des Grenzwertes nach rd. 60 sec., ergab sich der Bedeckungsgrad und konnte die Adsorptionswärme abgeschätzt werden.
Der erhaltene Kurvenverlauf für die Funktion $\sigma = f(t)$ steht in Übereinstimmung mit der Theorie.
Das vorliegende Verfahren ist zur Beobachtung von Adsorptionserscheinungen auch an anderen Metallen, wie Blei oder Quecksilber, geeignet.

J. Literaturverzeichnis.

1. P. KOZAKEVITCH, Symposium on Physical Chemistry of Metallic Solutions, Teddington June 1958
2. F. P. BOWDEN, Proc. Roy. Soc. A 233 (1956), 429
3. W. FRIEMEL, O. KNACKE und I. N. STRANSKI, Z. f. Metallkde. 49 (1958) H. 8
4. O. KNACKE und I. N. STRANSKI, Z. Elektrochemie, 60, 8 (1956) 816. Siehe auch: I. N. STRANSKI, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. LXXIX (1956) 360 und I.N. STRANSKI, VDI-Berichte, 20 (1957) 5
5. H. LANGE, H. PARTHEY und I. N. STRANSKI, Mitteilungen Forsch.-Ges. Blechverarbeitung, (1958) Nr. 19
6. T. BASHFORTH und ADAMS, An attempt to test the theories of capillary etc., Cambridge University Press 1883
7. P. KOZAKEVITCH, S. CHATEL, G. URBAIN und M. SAGE, Rev. Met. (1955) 52, Nr. 2
8. N. E. DORSEY, J. Wash. Acad. Sci. (1928) V. 18
9. G. URBAIN und L. D. LUCAS, bisher unveröffentlicht.
10. R. ARPI, Z. f. Metallkde. 1914
11. L. L. BIRCUMSHAW, Phil. Mag. 2 (1926) 341
12. T. R. HOGNESS, J. Amer. Chem. Soc. 43 (1921) 1621
13. L. L. BIRCUMSHAW, Phil. Mag. 3 (1927) 1286, 6 (1928) 510, 12 (1931) 596, 17 (1934) 181
14. D. A. MELFORD und T. P. HOAR, J. of the Inst. of Met. 85 (1957) 197
15. V. I. SMIRNOVA und B. F. ORMONT, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 82 (1952) 751
16. H. H. KELLOGG und C. F. BAES, Trans. Aime 197 (1953) 643
17. R. SUHRMANN und G. WEDLER, Z. Elektrochemie, 63, 7 (1959)
18. M. HILLE und I. N. STRANSKI, bisher unveröffentlicht.
19. W. KOSSEL, Naturwissensch. 18 (1930) 901
20. I. N. STRANSKI, Z. phys. Chem. A 136 (1928) 259
21. A. SKAPSKI, J. Chem. Phys. 4 (1948) V. 16
22. E. MADELUNG, Physik. Zeit. 14 (1913) 729
23. S. N. ZADUMKIN, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 3 (1955) 101
24. S. N. ZADUMKIN, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 3 (1957) 112
25. S. N. ZADUMKIN, Solid State Phys. SSSR. 1 (1959) 572
26. R. A. ORIANI, J. Chem. Physics, 5 (1950) V. 18

K. Anhang.

Tabelle A

β	$u = \frac{h}{R}$	$\Delta_1 u$	Gewicht
	$\varphi = 45^\circ$		
0,5	0,435 87	0,00 350	13
0,6	0,439 37	0,00 330	12
0,7	0,442 67	0,00 313	11
0,8	0,445 80	0,00 297	11
0,9	0,448 77	0,00 283	10
1,0	0,451 60	0,00 271	10
	$\varphi = 60^\circ$		
0,5	1,037 94	0,00 590	15
0,6	1,043 84	0,00 551	14
0,7	1,049 35	0,00 515	13
0,8	1,054 50	0,00 487	12
0,9	1,059 37	0,00 460	12
1,0	1,063 97	0,00 436	11
	$\varphi = 120^\circ$		
0,5	2,850 5	- 0,019 0	34
0,6	2,831 5	- 0,017 1	31
0,7	2,814 4	- 0,015 6	28
0,8	2,798 8	- 0,014 1	26
0,9	2,784 7	- 0,013 1	23
1,0	2,771 6	- 0,012 1	22

Forts. Anhang:

Tabelle A

$\varphi = 135^{\circ}$

β	$u = \frac{h}{R}$	$\Delta_1 u$	Gewicht
0,5	2,220 9	- 0,023 3	53
0,6	2,197 6	- 0,020 8	48
0,7	2,176 8	- 0,018 6	43
0,8	2,158 2	- 0,016 9	39
0,9	2,141 3	- 0,015 4	35
1,0	2,125 9	- 0,014 1	32

Tabelle B

β	p	$\Delta_1 p$
0,5	0,932 83	- 0,010 66
0,6	0,922 17	- 0,010 02
0,7	0,912 15	- 0,009 44
0,8	0,902 71	- 0,008 94
0,9	0,893 77	- 0,008 48
1,0	0,885 29	- 0,008 07

Lebenslauf

Ich wurde am 21. Oktober 1930 als Sohn des Kraftfahrers Herbert Parthey und dessen Ehefrau Elisabeth Parthey geb. Emrich in Leipzig geboren. Von Ostern 1937 bis Herbst 1943 besuchte ich die Volksschule in Leipzig, anschließend die Oberschule, die ich nach Ablegung der Reifeprüfung im Herbst 1949 verließ. Vom September 1949 bis April 1950 war ich im Landkreis Borna b. Leipzig als Lehramtsanwärter im Schuldienst tätig. Im Sommersemester 1950 wurde ich an der Technischen Hochschule Braunschweig für das Fach Chemie immatrikuliert. Ab Wintersemester 1950/51 setzte ich das Studium an der Freien Universität Berlin fort. Im Juli 1954 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Februar 1957 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab. Seit November 1956 bin ich zunächst als Hilfsassistent, ab Februar 1959 als wissenschaftlicher Assistent am Max-Volmer-Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin tätig. In dieser Zeit, Frühjahr 1957 bis Sommer 1960, entstand die vorliegende Dissertation.